



TITLE:

氣體反應に於ける固體表面の影響

AUTHOR(S):

後藤, 廉平

CITATION:

後藤, 廉平. 氣體反應に於ける固體表面の影響. 物理化學の進歩 1941, 15(1): 10-24

ISSUE DATE:

1941-01-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46258>

RIGHT:

氣體反應に於ける固体表面の影響

後 藤 廉 平*

緒 言

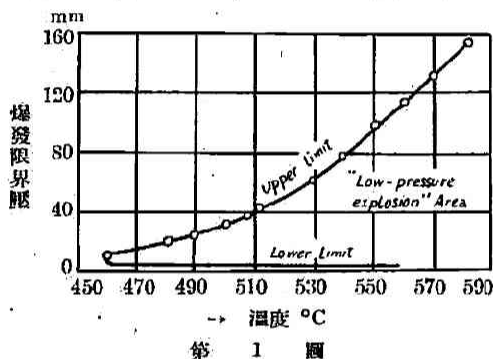
- I 過酸化窒素に依る酸素水素増感
爆發反應
II 氣體爆發反應に於ける連鎖機構

説と固体表面

- III その他の増感爆發反應
IV 酸化窒素と酸素との反應

緒 言

酸素水素混合氣體が高温度 (1500°C 附近) の石英、磁器或は硝子製の容器内で示す低壓爆發反應に關して行はれた多くの實驗的研究の結果を、通覽して最も著しい特徴を挙げると次の様になる。



1) 爆發反應は一定の組成に於ては第一圖に示す様な温度壓力限界内に於てのみ起る。即ち一定温度では上限界壓及び下限界壓が存在する。

2) 上記二種の限界に關して次表の如き差異が認められる。

3) 極めて微量の過酸化窒素の混入に依て爆發が著しく促進される。而してその過酸化窒素の有効量には上限界及び下限界が存在

	下 限 界	上 限 界
II ₂ :O ₂ 混合比 不活性氣體の影響	P _{H₂} と P _{O₂} は双曲線的關係を示す。 下限界を低下せしめ爆發を起り易くさせる。アルゴンはヘリウムより有效。	P _{H₂} と P _{O₂} は直線關係を示す。 上限界を低下せしめ爆發を起り難くさせる。アルゴンはヘリウムより影響小。
容器の直径 d	下限界は $\frac{1}{d^2}$ に比例する。即ち、容器が大きい程爆發は起り易い。	影響なし。
温度	影響小。	影響大。
表面の性質	影響大。	影響小。

し、その限界外に於ては殆ど反應の進行が認められない。即ち限界が極めて明瞭である。之を過酸化窒素の増感作用と呼んで居る。

以上の様な諸事實は單純な衝突活性化説では説明出来ない。之に對して提出されたのが謂所熱反應に於ける連鎖機構説に外ならない。即ち化學反應は活性分子或は原子に依つて進行されるものであると云ふ事、及び各素子反應に於て又活性物質を發生する可能性があると云ふ事、の二つを基本假定として反應速度論的に爆發反應の特性を解析説明し様とするのである。この時容器壁の作用として、活性物質の發生及び消滅の相反する二様の可能性が假定されて居るのである。

又上記増感反應に於て過酸化窒素の反應促進作用は現在の處氣相系に於て行はれて居るも

* 化學研究所。

のと考へられて居るが、果してそうであらうか尙疑問の餘地がないでもない。最初この現象が Hinshelwood に依て取扱はれた際、過酸化窒素が局部的に表面反應を促進する可能性が考へられた事があつたのであるが、その後連鎖機構説の發展と共に、その考へは放棄され氣相系觸媒現象として取扱はれるに至つたものである²⁾

何れにしても、この微量物質に依る増感爆發反應は一般爆發現象に對して有力な考察資料を提供するものと考へられるが、最近 Hinshelwood 等に依て又新しい形式の増感現象が発見報告されたのでそれを中心にして氣體反應と固体表面の關係に就て少しく考察して見様と思ふ。

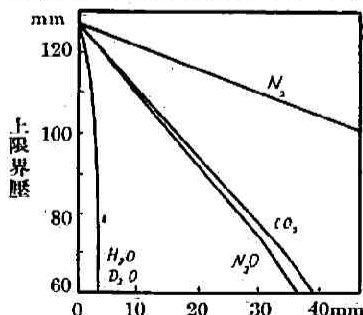
〔I〕 亞酸化窒素に依る酸素水素増感爆發反應

上記の如く微量の過酸化窒素の混入に依て酸素水素の爆發反應は著しく促進されるのであるが、その實例³⁾の一つを圖示すると第二圖のようになる。即ち爆發溫度の顯著なる低下が認められる。この時には先づ水素中に過酸化窒素の一定量を混入したものを一定溫度の反應管に入れ然る後酸素を一定量入れて爆發の起るかどうかを見たのである。

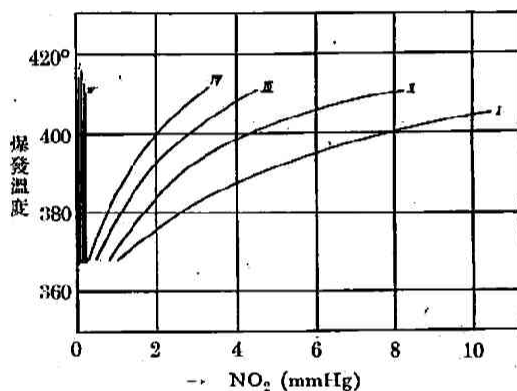
然るに最近の Danby 及び Hinshelwood⁴⁾の研究に依ると亞酸化窒素も亦酸素水素爆發反應に著しい促進作用を示すと云ふ事である。殊に注目すべき事は、その促進作用の現れ方が各成分氣體を反應容器に入れる順序に依て非常に異なる事である。これは普通の氣相反應としては誠に不可解な現象と云はなければならない。大體その實驗事實を述べると次の様である。

1) N_2O を最後に入れた場合。

即ち、溫度を $550^{\circ}C$ に保ち水素及び酸素を反應管（石英、250cc.）に入れた後 N_2O を一定量を入れ然る後全壓を徐々に低下させると (withdrawal method) 上限界壓に到達した時爆發が起る。この時 N_2O の添加量と上限界壓との關係を圖示すると第三圖のようになった。即ち N_2O は他の不活性氣體と同じく上限界壓を低下せしめ爆發を妨げる方向に働く事がわかつた。向してその効果は二酸化炭素と同じ程度であつたのである。



第 3 圖

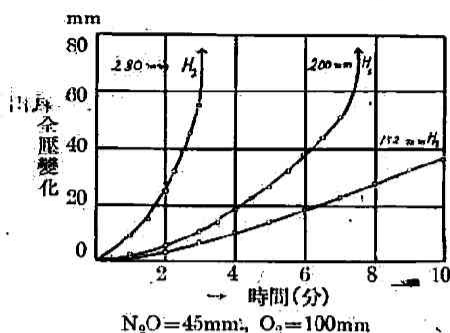


→ NO_2 (mmHg)
I 100mmH₂+50mmO₂, II 300mmH₂+150mmO₂
III 100mmH₂+100mmO₂, IV 400mmH₂+200mmO₂

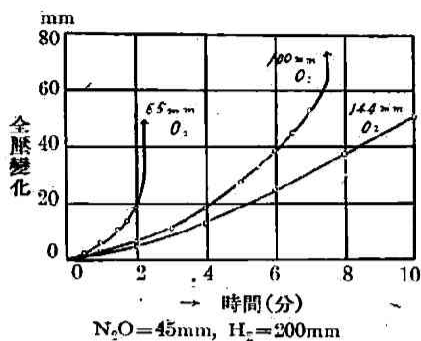
第 2 圖

2) 水素と亞酸化窒素とを先へ入れた場合。

先づ水素と亞酸化窒素の混合體を先に入れ、直ぐ酸素を注入すると始めは比較のおそい反應が見られるが、これが次第に自己觸媒的に促進されて數分後に爆發になるのである。第四圖及び第五圖はその一例である。その進行形式は組成に依て異なるのであるが大體として、爆發迄の誘導時間は、(a) (H_2+N_2O) の量が多く (b) 酸素が少く (c) (H_2+N_2O) のみの反應管内での共存時間が長い一程短くなる；即ち爆發し易いのである。この

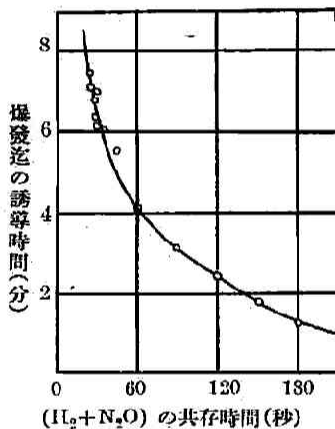


第 4 圖



第 5 圖

場合上限界壓は上昇し爆發區域が擴大されるのであつて、亞酸化窒素の添加が爆發を抑制する方向に働く(1)の場合と全然異なるのである。第6圖は爆發迄の誘導時間と($H_2 + N_2O$)との共存時間との關係を示すものである。



第 6 圖

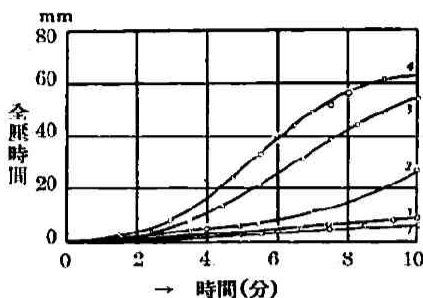
3) 増感作用物質の探求.

上記の如く、亞酸化窒素そのものの存在は必しも増感作用を示さないものであつて、水素と亞酸化窒素が高溫度に於て共存すると云ふ場合に限つて、増感作用が現れたのであるから、實際に増感作用を行つて居る物質は亞酸化窒素以外の何物かでなければならぬと考へられた。そこで水素と亞酸化窒素から得られ相な物質例へば NO , NH_3 , H_2O_2 或は NH_2OH 等の各物質に就て檢出が試みられたが何れも不成功に終つた。これは、その増感物質が餘り微量すぎる爲か、或は器壁に吸着されて了つて、檢出に際して外へとり出す事が出来なかつた爲であらうと考へられたのである。併し實

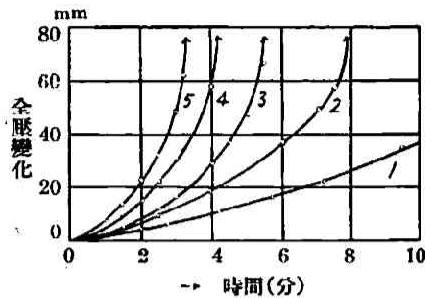
際増感劑としての有效物質が安定に氣相中に確かに實在して居ると云ふことは次の實驗に依て確められた。即ち水素と亞酸化窒素の混合體を充分長く反應管中に放置した後、之をとり出しガス溜めに保留し、反應管壁が格別の活性を示さぬ事を確めてからそのガスを反應管に戻し直ぐ酸素を入れて見ると直ちに爆發を示し、増感物質がまだ有効に存在して居る事がわかつた。(酸素を先へ入れる場合に就ては實驗が行はれて居ない。) 又第一硫酸鐵溶液で上の混合ガスを洗ふと、上述の増感性が消失した處を見ると増感作用を行ふ物質は酸化窒素らしいと云ふ事になつた。

4) 器壁の影響.

上の結果から見ると現象は主として氣相系に屬するものの如く見えるのであるが、器壁の影響もあると考へられる事が次の様な實驗結果からうかがはれる。即ち第7圖は酸素100mm、水素200mm、 $550^\circ C$ に於て觀察される低速度反應を示すものであるが、最初高溫度で充分排氣した容器に於て曲線1の如き反應速度を示したものが、反應を繰返すに従つて曲線2, 3, 4と次第に速度を増して行くのが見られた。そして充分排氣すると又(5)の様に始めに近い状態に戻つたのである。次に $H_2 = 200mm$, $O_2 = 100mm$, $N_2O = 45mm$, $550^\circ C$ の場合に就て同様の實驗を繰返へして見ると第8圖の様に爆發が起り、反應を繰返へす毎に爆發迄の誘導時間が次



第 7 圖



第 8 圖

第に短くなって行く事がわかつたのである。之等は明かに表面の影響のある事を示すものと思はれる。

5) 酸化窒素の出来る機構

そこで Hinshelwood 等は亜酸化窒素の増感作用は先づ水素と亜酸化窒素とから酸化窒素が出来て、それが酸素水素反應の眞の増感剤として働くと考えたのである。即ち水素と亜酸化窒素とを高温度で共存させておく間に、

- (1) $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{OH} + \text{H}$
- (2) $\text{H} + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{OH}$
- (3) $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- (4) $\text{N}_2\text{O} + \text{H} = \text{NO} + \text{NH}$

と云つた形式の連鎖反應で酸化窒素が生成されると想像したのである。この時酸素が共存する場合には

- (5) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$
- (6) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
- (7) $\text{HO}_2 \rightarrow \text{器壁にて破壊。}$

の様な反應も起る故に低速度酸素水素反應が進行し、(5)の反應の爲に(4)の反應が抑制されて酸化窒素の生成が妨げられるから爆発にはなり難いのであつて、水素を増せば(1)が盛になつて従て(4)が促進される爲に爆発が起り易いのであると云ふ解釋を下して居るのである。

これで(1) 亜酸化窒素を最後に加へた場合と(2) 水素及び亜酸化窒素を先に入れた場合との實驗結果の差異が證明されたつもりの様に見える。

併し酸化窒素がどうして反應促進作用をするか、又明かに認められる器壁表面の影響は如何なる意味に解釋す可きかに就ては餘り考慮されて居ない。

茲に注意す可き事は、この報文には、増感剤を含みぬ酸素水素反應の性質に就て認められた新しい事實が三つ附加へられて居る事である。即ち、

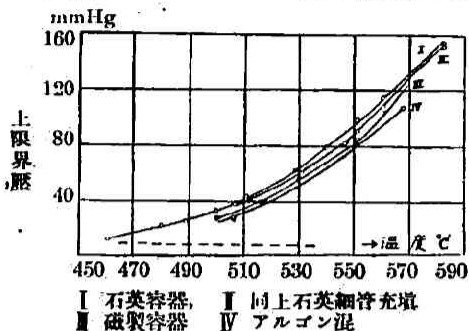
(a) 上限界に對する D_2O 蒸氣の影響は H_2O の場合と全く同一である。(第3圖)。而して他の不活性氣體よりその影響が大であると云ふ事は、擴散係数の比較から豫期されたる處であるが、豫想の程度より大であると云ふ事は D_2O や H_2O が連鎖發生や破壊に對して何か影響して居る事を示すものである。

(b) 石英表面の觸媒能は水蒸氣に依て促進される：これは第7圖に示された處である。

(c) 完全に器壁から水蒸氣を除去し操作を手早くすると上限界は多少上昇し爆発範圍が擴

がる。即ち 550°C で 128mm を示した。

然るに Hinshelwood⁹⁾ が曾て上限界に關して多くの研究を行つて居た時には、同じく石英



第 9 圖

管内で 550°C に於ける上限界壓は約 85mm を示し、磁器等を用ひても、又多少容器の大きさが異つても大體近い値を示した事(第九圖)から上限界壓は容器表面の性質や容器の大きさ等には無關係なものであると斷定されたのであつて、斯の如く解釋された事實を基とし、之を説明出来る様に組立てられたのが彼の所謂連鎖機構説である。即ち、上限界に於ける爆發現象は飽までも氣相系均一反應で連鎖的分枝反應の結果と

して爆發が起るのであつて、壓力が高くなつて爆發が抑制されるのは氣相中での三分子衝突の爲に活性を失ふ確率が増す爲であると解釋されたのである。

併し上記 Hinshelwood 自身の實驗を始めとして筆者等の研究(後述)に依ても上限界と表面の性質とは可成り密切な關係がある様に見える。少く共まだ斷定の出来ない問題が多く残されて居る様に見える。この表面の影響と云ふ問題は延いては爆發反應に關する連鎖機構説の批判と云ふ意味に於ても重要であると思はれるので、次に今迄に報告された注意すべき實驗事實を比較對照して見る。

〔II〕 氣體爆發反應に於ける連鎖機構と固體表面

前述の如く、氣體の低壓に於ける爆發反應に於ては、上限界及び下限界が存在し之に關して、

- 1) 限界點に於て反應速度が著しい不連続性を示す。
- 2) 容器が大きい程下限界が下る。
- 3) 不活性氣體は下限界に於ける爆發を助ける。
- 4) 下限界は表面の影響を受けるが上限界は表面の性質に餘り影響されない。

等の事實が認められて居るのであるがこの一見不可解な現象は

- 1) 反應が活性物質の連鎖的發生に依て進行する。
- 2) 活性物質は固體表面に衝突するとその活性を失ふ。
- 3) 氣壓が高くなれば氣相中の三重衝突に依ても活性を失ふ。
- 4) 全反應速度は活性物質の濃度に比例する。

等の假定の下に、夫々定性的には説明出来ると云ふ事になつて居る。

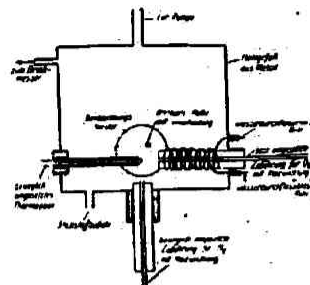
爆反應の経過が上の様にして進行するものであるとして、それならば活性分子の出来る最初の過程は如何と云ふ事になると、上述の理論では殆ど考慮がなされて居ない事に氣付くのである。これは爆發反應になるかならないかは、最初の活性化過程が問題になるのではなくて、出来た活性分子の増殖形式(連鎖分枝)が主要點であると云ふ考へ方がなされて居る爲である¹⁰⁾。即ち反應が定常的に進行するか非定常即爆發になるかは、

$$\frac{\text{連鎖破壊確率}}{\text{連鎖分枝確率}} \geq 1$$

の如何に依て決すると考へるのであつて、之に對して最初の活性化過程が氣相中では行はれるか固體表面で行はれるかは、大局に於て大した問題でないと云ふのが連鎖機構に於ける根本

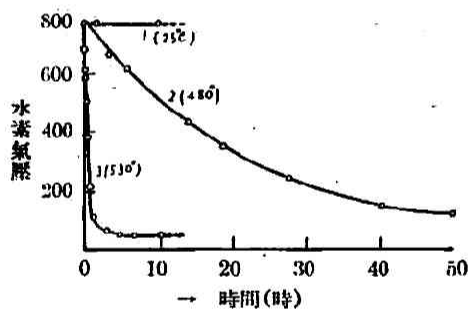
的な考へ方である。

然るに、この最初の活性化過程は固体表面であると考へられる事實が Alyea 及び Haber 等に依て指摘されて居るのである。即ち低壓 (20~100 mmHg) の酸素氣流中で 520°C に加熱された水素と酸素の氣流を交叉させると、(第十圖) その儘では發火しないのであるが、そこへ石英とか、磁製棒或は硝子、銅、鐵等の棒を挿入すると直ちに發火した。そしてアルミニウム棒はその効果が無かつたと云ふのである。(因に Goldman⁷⁾ の實驗に依れば 1 氣壓で 560°C に豫熱した酸素水素氣流を交叉させると固体表面がなくとも發火すると云ふ事である。) 即ち少く共 Hinshelwood 等が問題として來た様な溫度壓力の下に於ける酸素水素爆發反應の開始條件の一つには、固体表面が確定的な役割を演じて居る事が示されたわけである。



第 10 圖

この事實を根據として Alyea⁸⁾ は、氣體の熱爆發反應の最初の活性化過程は表面に於て行はれ斯くして發生した活性分子が自由に且つ多量に放出される程反應は激しくてそれが連鎖的分枝反應に依て氣相中で増殖して終に爆發に至ると考へた。そして全壓力が高くなると器壁表面からこの活性分子の發生及び放出が抑制される爲に上限界壓が現れるのであると推論した。即ち上限界壓に於ける不連続現象を表面吸着状態の不連続性に歸したのである。その



第 11 圖

根據の一つとして次の様な事實を指摘して居る。即ち Pyrex 硝子は 500°C 附近で急に水素を吸着し始める(第十一圖)が酸素に對してはそれ程著しくない。即ち爆發反應の起る溫度附近では壓が高ければ優先的に水素の吸着が起つて居る可能性がある。それが壓力を下げると水素の部分的蒸發が可能となつて酸素も表面吸着に與り得る様になり茲に表面活性化が始まり得ると考へるのである。固体表面の酸素或は水素に依る

前處理が發火に影響する事もその根據とされた。

併しこの考へは Hinshelwood⁹⁾ に依て反駁された。その理由としては Alyea の容器前處理の影響に関する實驗が再現されなかつた事及び上限界壓が石英や磁製管等に依て餘り影響を受けないと云ふ事實が擧げられた。茲に注意すべきはこの時アルミニウム製反應管を用ひると例の半島型の限界曲線が得られなかつた(つまり低壓爆發反應はアルミニウム管内では起らぬ)事であつて Hinshelwood⁹⁾ は之を Haber 等の實驗の再確認と考へ、この時には單に表面反應が主となつて居るのであつて、爆發反應には直接關係がないと考へた。續いて銀の容器中に於ても亦同様に、爆發反應が全く抑制される事が認められた¹⁰⁾。

そして、これは、アルミニウムや銀の表面が活性分子の破壊に強く影響する爲であると説明されたのである。之に對して Lewis¹¹⁾ 等は活性分子が器壁に衝突する際銀の表面を破壊して銀或はその化合物の蒸氣或は微粉を氣相中に散布し、これが連鎖破壊作用を行ふと云ふ想像をして居る*。

* H. Heiple 及び B. Lewis¹²⁾ は、最近酸素或は酸素水素氣流中で銀線を 625~660°C に加熱する時、容器壁上に褐色の沈積膜の生ずる事を報告して居る。

又 Hinshelwood 等は上限界壓と表面の關係に關して第九圖の如き結果を得て居る。即アルミナ製及び石英製の反應管に於ける上限界壓はその性質に於て全く一致しその絶對値は少しづれて居る丈で本質的な差ではないと考へて居るのである。換言すればこの程度の差は、爆發の上限界壓が表面に重要な關係がある事を示すものではないと考へたのである。又容器の直徑が上限界壓に無關係である事を示す實驗結果として、次の様な表を唯一つ掲げて居る丈である。P₀とは上限界壓の事である。

Diameter of silica bulb	7.5 cm	4.9 cm	1.8 cm
P ₀ for 1:1 mixture at 552°	125 mm	125 mm	126 mm

斯くして、Hinshelwood は上限界壓が表面とか容器の大きさに無關係である事を確信し、上限界壓に於ける各組成と不活性氣體の影響に關して次の様な理論を導いたのである。

今、酸素と水素との反應は、O, H, OH その他の活性物質と酸素或は水素分子との衝突又は活性物質相互の衝突が起る時にのみ進行すると假定し、これら活性物質を X 及び Y の二つで表し得るものとする。

上限界壓に於て丁度爆發が止る様な條件に於ては、連鎖分枝の割合と連鎖破壊の割合が丁度釣り合った時であると考へる。そして連鎖の分枝は X 及び Y と云ふ兩方の活性分子が衝突した時にのみ起るとし、その分枝の確率が全衝突數の ν 倍とする。更に X 及び Y が [H₂] [O₂] 或は他の不活性氣體分子 [M] と三重衝突した場合には活性を失ふと假定すると上の様な條件に於ては

$$\nu k [X][Y] = Z_{H_2} [X][Y][H_2] + Z_{O_2} [X][Y][O_2] + Z_M [X][Y][M] \quad (A)$$

茲に Z は衝突係數である。上式を書直せば

$$Z_{H_2} [H_2] + Z_{O_2} [O_2] + Z_M [M] = \nu k \quad (B)$$

而して、[H₂]、[O₂] 及び [M] は上限界壓に於ける各組成氣體の氣壓 P_{H₂}, P_{O₂} 及び P_M に比例するものである。従て、

$$aP_{H_2} + bP_{O_2} = \nu k - cP_M \quad (C)$$

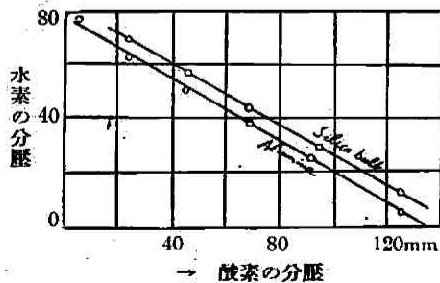
若し不活性氣體が共存しない様な場合には

$$P_{H_2} = \text{const} - bP_{O_2} \quad (D)$$

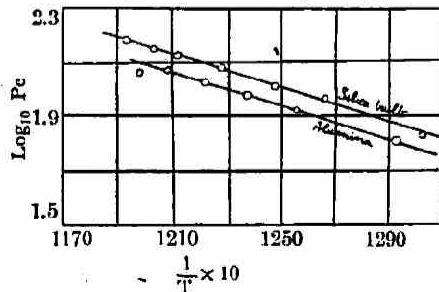
が成立す可きである。而して、實驗結果は (C), (D) も正しい事を示したのである³¹⁾ (第十二圖)。(D)は元來

$$Z_{H_2} [H_2] + Z_{O_2} [O_2] = \nu k \quad (E)$$

とも表せるがこの ν は衝突する分子のエネルギー(從て溫度)に依て變るものと思はれるか



第 12 圖



第 13 圖

ら(E)の左邊に相當する上限界壓 P_0 と温度との關係は恐らく Arrhenius の式

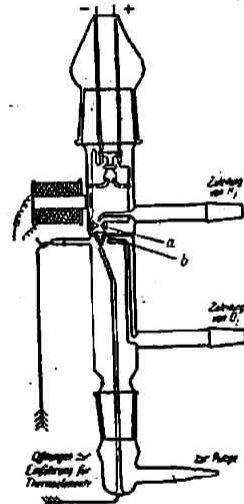
$$\frac{d \log P_0}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

に依て與へられるものと考へられる。實驗結果は正しく $\log P_0$ と $\frac{1}{T}$ との直線關係を示した(第十三圖)。(活性化熱として 26,000 cal) 斯くして上限界壓は氣相中に於ける三重衝突に依て連鎖破壊の割合が分枝の割合を凌駕する爲であると云ふ推論が殆ど決定的に立證された事となり、一旦之に反對した Alyea¹³⁾ なども以後は Hinshelwood の理論の證明に努める様になつたのである。

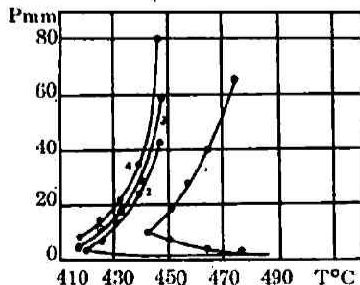
茲に注意すべきは、この時 Alyea 等は、上限界壓測定に際し表面反應を抑制するつもりで、バイレックス製反應容器壁を豫め 10% の KCl 溶液で洗つた後之を乾燥して實驗に用ひたのである。これは、先に Pease¹²⁾ が加熱バイレックス管中に酸素水素混合氣流を通じた時は生成する過酸化水素及び水の量が、反應管を豫め KCl 溶液で洗滌しておくとして著しく減少する事を認めた事實に基くものである。(この時 Alyea 等は單に表面反應を抑制したつもりであるが、この Pease の報文には KCl 塗附に依て流動ガスの爆發温度が 550° から 650° 迄上つて居る事を記載して居る事も忘れてはならない處である。又 KCl 塗附に依る爆發抑制現象は最近 Oldenberg¹⁴⁾¹⁵⁾ 等に依て再び研究されて居る所である。)

然るに Haber-Oppenheimer¹⁶⁾ の實驗に依ると、タングステン電弧中を通じて原子狀水素を 10^{-4} % の程度に混入せしめた水素と酸素との發火條件を流動法(第十四圖)で觀察すると、壓力 20~150 mm の範圍、温度 300°C 附近で充分發火し、上限界壓らしいものは認められなかつた。寧ろ壓力の増加する程原子狀水素の割合が増して發火し易くなる様に見えた。これは、壓力が高くなつても活性分子さへ多くなれば爆發は起り得るものであつて、上限界壓が現れる原因は主として表面活性化過程の抑制に在る事を裏書するが如くにも解釋された。

之に對して、Semenoff¹⁷⁾ 等は次の様な實驗を行つて上限界壓が氣相現象である事を主張した。即ち豫め 0.4mmHg の水素を反應管に入れ之に對して數秒間有極放電を行つた後急に、この中へ酸素水素混合體を入れるのである。豫め行ふ放電★源の強さに依て發生水素原子の含量が加減されるが、その一定量に對して、種

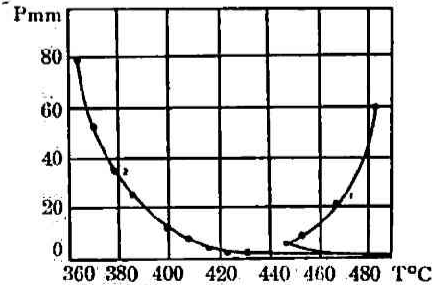


・第 14 圖



1) 豫備放電無し 2) 豫備放電★流0.25A
3) 0.35 A 4) 0.5 A

第 15 圖

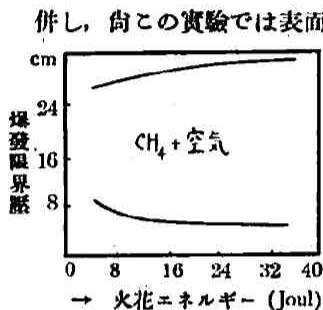


1) 放電無しの場合 2) 酸素中にて豫備放電を行つた場合

第 16 圖

々の温度に於ける爆発をしらべて見ると第十五圖の如く、豫備放電に依て著しく爆発範囲が擴大され、依然として上限界壓は存在する事がわかつたのである。この傾向は酸素水素混合體に豫め放電を行つた後加熱反應管に入れても同様に認められたのである。同様にして原子狀酸素の影響をしらべて見ると第十六圖の如くこれは水素の場合より遙に鋭敏で上限界壓迄は到達出来なかつたが、Semenoff は上限界壓が存在する様な形を示したと考へたのである。

要するに人工的に活性分子を發生せしめても上限界壓は現れると云ふのが Semenoff 等の意見である。(但し上の様な豫備放電が原子狀水素や酸素を與へる効果丈であるかどうかは尙疑問の餘地がある)。



第 17 圖

併し、尙この實驗では表面の影響を免れないので、Lavrov¹⁷⁾等は火花爆発に於ても上限界壓の存在する事を示して Semenoff の説を支持せんとしたのである。第十七圖はメタンと空氣の混合體に就て行つた結果を示すものである。斯くして上限界壓に對して表面作用は與らぬと云ふ事が一層強く主張されたのである。

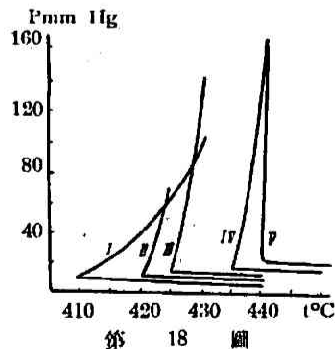
尙、Thompson¹⁸⁾は酸素水素火花爆発反應の下限界壓に對して、組成、不活性氣體、及び容器直徑等の影響を觀測し、Semenoff 等の説が全く茲にも適用出来る事を示して居る。Lavrov や Thompson は火花爆発と高温爆発とが同一機構で

ある事を暗に前提として居るのである。

然るに、その後、Poljakow¹⁹⁾等の研究に依て下限界壓のみならず上限界壓が表面の影響を著しく受ける事を意味する事實が発見された。それより先、Poljakow²⁰⁾等は白金に依る酸素水素觸媒反應の研究を行つて居たが、その際生ずる過酸化水素の生成量が氣壓、組成のみならず容器の大きさにも關係する事實を発見し、この觸媒反應は單なる表面反應ではなくて、表面から何か活性物質を發生しそれが氣相中に出て、連鎖的に反應を進行させるものと考へ、"Hererogen-homogene Katalyse"なる機構を提出して來たのである。而して、その考へは、爆発反應にも適用出来るものと考へメタンの爆発反應に於て研究した結果大體豫想通りの事實を見たので、更に之を酸素水素爆発反應にも試みたのである。實驗は 9×2.5 cm の石英管内で行はれ、この中で起る酸素水素爆発反應の限界條件に對する白金線(太さ0.2mm)の影響を觀察したのである。その結果得られた最も注目すべき事實は

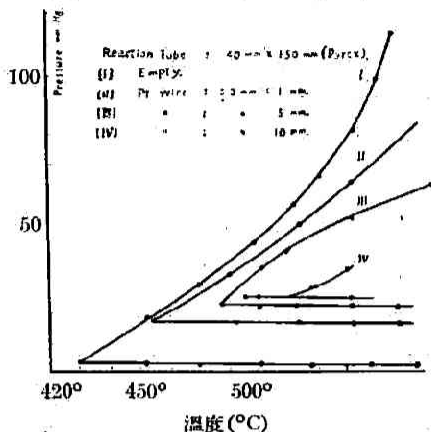
- 1) 白金線が 1.5cm 迄は低速度反應を促進するが之を超過すると抑制作用を示す。
- 2) 全長一定 (20 cm) の白金線でも、之を螺旋に巻いて短縮すると下限界壓が眞直に伸した場合より低下する。
- 3) 白金線の長さを 0, 1mm, 5mm, 10mm, 15mm と長くするに従て 第十八圖の曲線 I, II, III, IV 及び V の如く爆発半島が次第に高温の方へづれて 15mm では半島型の部分が消失する。

之等の事實に對して、Poljakow 等は、白金の短かい時にはこれから出發する活性分子の数が白金の長さと共に増大するが、白金線が或長さを超過すると活性分子の消滅の方に効いて來る爲であると考へたのである。



第 18 圖

筆者等²¹⁾はこの事実と結論に疑問を抱きこの實驗を迫試して見た結果、爆發反應に對して微量の白金線が著しい抑制作用のある事は Poljakow の指摘した所と一致したのであるが、(第十九圖)その抑制機構は白金表面の活性物質消失に歸すよりも、白金の爲に生じた水蒸氣の抑制作用と考へる方が妥當であると考へるに至つた。尙反應容器表面に種々の鹽類を塗附すると第十九圖に類似の爆發抑制作用が現れる事及び爆發開始點が器壁近傍にある事から上限界壓に於ける爆發現象は主として表面現象に起因するものでないかと云ふ疑問を生ずるに至つた。若し然りとすれば、上述の爆發反應の氣相系連鎖機構説は尙再検討の餘地がある事になる。



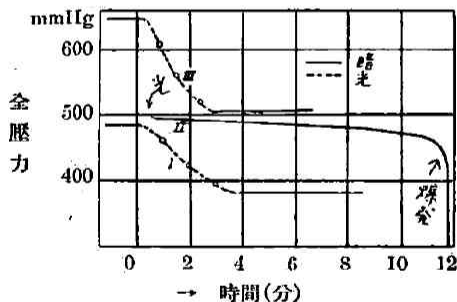
第 19 圖

併し上限界壓爆發反應が純氣相現象と見做すのに有力な事實として、酸素と水素及び酸素と酸化炭素の低壓爆發反應に對するアンモニア及び過酸化窒素等の増感作用が知られて居る。次に之に就て述べる。

〔III〕 増感爆發反應

1) アンモニアに依る酸素水素増感爆發反應

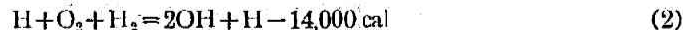
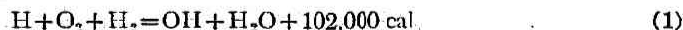
前述の如く酸水素爆發反應は、電氣的に發生せしめた水素原子或は酸素原子の混入に依て著しい影響を受ける事を知るのであるが、若しそれが事實ならば、光化學的に得られる水素原子に依ても同様の事が起らねばならない。そこで Haber 等に依てこの實驗が試みられた。即ち 600 の石英反應管を用ひ温度は 400°C 附近、で光源は、亜鉛火花を用ひた。その結果の一例を示すと第 20 圖の様である。400°C 以下では爆發にはならぬが光の照射に依て著しく反應が促進される。400°C では、光に依て、約 30 秒の誘導時間の後爆發になるが、この時爆發になる少し前に光を絶つても 1~2 分の後に爆發が起る事が發見された。圖の曲線 II はその實例である。Haber 等は、この現象を、アンモニアが光に依て分解されて發生する水素原子が反應連鎖を誘起するものと考へ



- I. 352°C, 322mmHg; 166mmO₂; 2mmNH₃.
 II. 400°C, 332mmHg; 166mmO₂; 3mmNH₃.
 III. 364°C, 428mmHg; 214mmO₂; 7mmNH₃.

第 20 圖

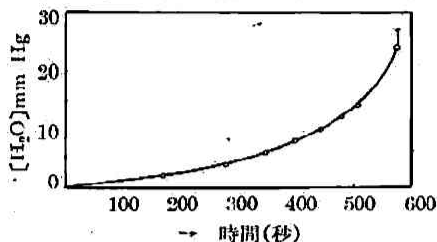
子が反應連鎖を誘起するものと考へ



等の機構の可能性を提唱し爆發反應になるのは(2)或は(4)の如き連鎖分枝が起る爲と解釋した。

その後 Williamson²²⁾等は 500°C に加熱した 250 cc の石英管中で、H₂=200mm, O₂=100mm

$\text{NH}_3=2.6\text{mm}$ なる組成のものゝ爆發性を觀察し、光を用ひなくとも高温度に於ては微量のアン



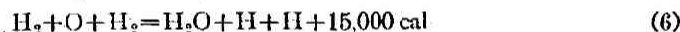
第 21 圖

モニアの存在に依て酸素水素爆發反應が促進される事を認めた。この時にはアンモニアの量が少い時には誘導期間が著しく長引き(第廿一圖)上記の條件で約9分、 $\text{NH}_3=0.65\text{mm}$ では30分以上にも及んだ。 $\text{NH}_3=30\text{mm}$ では數秒の程度になるが、これ以上アンモニアが増しても却て爆發は抑制され比較的速に反應が進行するようになる。

この時の NH_3 の増感作用は、或は NH_3 が酸化されて一部 NO 等が出來て、これが眞の増感作用をするのではないかと考へて豫め NO を混入して見たが、その影響は殆ど認められなかつた。又 NH_3 と H_2 或は NH_3 と O_2 とを豫め反應管中に入れて放置した後、他の氣體を入れて見たがその結果に變りは認められなかつたから、アンモニアの増感効果は酸化窒素の爲でもなく、酸素や水素との反應に依るものでもなくて、酸素水素反應の連鎖傳播に與る物質とアンモニア分子との反應に依て、連鎖分枝が促進される爲であると考えられた。この現象は先に述べた亞酸化窒素に依る増感反應に極めて酷似する現象であるがこの時はガスの入れ方に就ては考慮されて居ない。

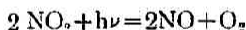
2) 過酸化窒素に依る増感反應

酸素水素反應連鎖としては、上記の如き機構の外

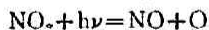


などの可能性も考へられるから、原子狀酸素に依る連鎖反應の誘起も期待されるわけである。

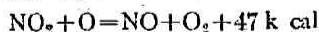
然るに Norrish や Dickinson²⁹⁾ 等の研究に依て、過酸化窒素は紫外線に依て



なる二分子的光分解反應が知られて居るが、この時 NO_2 の分解反應に依て原子狀酸素發生の可能性を確める爲に水素を共存させて見たが常溫では水の生成は認められなかつたので、一旦は上の様な二分子分解反應が假定されたが、その後行はれた Haber 等³⁰⁾、及び Schumacher³¹⁾ 等の研究に依ても、 NO_2 の光化學増感反應は極めて微弱であつたので恐らく一旦は



に依て原子狀酸素は發生するのであるが、それがすぐ



なる反應でとられて水素との反應に入るすきがないのであらうと解釋された。即ちこれに依れば過酸化窒素は却て、反應抑制劑としての効果を示すに過ぎぬと云ふ事になる。

併しこれらの結果は、先に掲げた Thompson-Hinshelwood の實驗に示された微量過酸化窒素の顯著な増感作用と比較すると、光化學増感反應にも過酸化窒素の有効量に制限がある筈である事が想像される。

これは Norrish³²⁾ に依て確認された。即ち、過酸化窒素の増感作用は熱反應の場合にも光化學反應の場合にも共に、過酸化窒素の或一定微少量に於て最大效果を示し、その兩側では急にその増感効果が減する。即ち温度の高い時にはこの最大效果の現れる部分で、爆發反應になるのである。光化學的效果が強く認められるのは比較的低温 (400°C 以下) の場合であつ

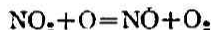
て(第廿二圖), 高温度では兩者區別がし難くなる。

而してこの時光化學的増感反應に有效な光の波長は 436μ 以下の短波長の部分で, (これより長波長の光に對しても過酸化窒素は強い吸収を示す) 而もそれは過酸化窒素の光化學的分解反應に有效な部分に合致するものであるから, 上の増感作用の一次的過程は



であつて, この原子狀酸素が酸素水素反應の連鎖開始を促すものであると云ふ假定が, Norrish に依て用ひられたわけである。

次に過酸化窒素の過剰に依て反應が却て抑制される理由としては Schumacher 等の説をとつて

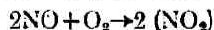


なる反應の爲に原子狀酸素が奪はれ連鎖が破壊されると云ふ假定を設けて説明されたのである。

要するに, Norrish は, 過酸化窒素の反應に對する促進抑制の二重効果を, 原子狀酸素の補給消費の二面性に依て説明せんとするものであつて, 種々の連鎖機構の假定の下に動力學的に前圖の如き反應速度曲線が誘導出来る事を示したのである。

之に對して, Hinshelwood²⁹⁾ 等は, Norrish の理論では過酸化窒素の爆發反應に對する有効量が餘りにも明瞭な限界を示す事を説明し得ない事を指摘し, これは過酸化窒素の効果は主として, 連鎖分枝に與るものであつて, それが少量の時は分枝促進劑として働き多量になると活性分子の消滅劑として働くと云ふ假定の下に, 反應速度が無限大になる條件を考察して居る。即ち, 過酸化窒素を必ずしも酸素原子の補給者として扱はなくてもよいと考へて居るのである。この微量過酸化窒素の増感作用に對して Hinshelwood は, 前にも述べた通り始めは之を表面現象に歸して, 過酸化窒素が局部的に表面反應を促進する爲であると考えた事もあるが, 連鎖機構説の發展と共にこの考へを放棄して了つたのである。Norrish に至つては表面の事に關しては殆ど考慮して居ないのである。斯くして増感反應は純然たる氣相觸媒反應として取扱はれるに至つたのである。

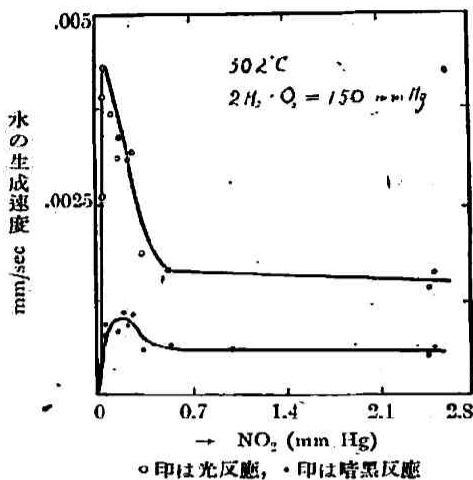
Norrish 等の説に依れば, 過酸化窒素の増感作用は過酸化窒素が光化學的或は熱的に分解されて生ずる原子狀酸素が反應連鎖を惹起するのに主として與る爲であると云ふのであるが, この時同時に發生して居る筈の酸化窒素に關して



なる逆反應が同時に起り得る事も考慮せねばならない過程の一である。過酸化窒素の増感作用に關聯して, この反應の性質にも一應注意して置く必要がある。

[IV] 酸化窒素と酸素との反應

この反應は次の三つの點に於て極めて特殊な氣體反應としてこの三十年來注意されたものである。即ち,



第 22 圖

- 1) 充分乾燥された場合には反應が起らぬ。²⁹⁾
- 2) 三分子反應速度式に従ふ。
- 3) 負溫度係数を示す²⁹⁾。

の三つの特徴が知られて居る。

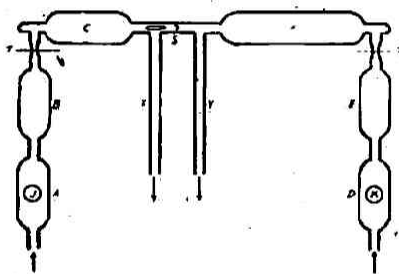
處が(1)の微量水分の影響に就ては之を實驗的に確認したのは Baker²⁹⁾ 丈であつて五十年來他の何人に依ても再現されなかつたのであるが、(2)、(3)の特性は多くの研究者に依て確認された處であつて、この反應が氣相三分子反應であると云ふ前提の下に、理論的に負溫度係数を誘導せんとする努力がなされて來たのである。即ち三分子が同時に衝突する確率を統計力學的に計算し様と云ふのである。(NO)₂或は (NO:O)₂の如き一時的に成立する複合中間體の存在を假定して、之に對する第三分子の衝突數を計算したりするのもその一つであつて³⁰⁾、この中間體が溫度上昇と共に不安定になると考へると一應負溫度係數も説明はされるわけである。

何れにしても從來の説に於てはこの反應が氣相反應である事に就ては異論がなかつたのであるが、最近 Stoddart³¹⁾の研究に依つてこの反應過程の少く共一部は表面反應であると云ふ事及び Baker の實驗が容易に再現し得ると云ふ事が示された。これは反應動力學上興味ある

計りでなく、上述爆發反應にも關聯する處が深いと思はれるのでその概要を附加しておかうと思ふ。

1) P₂O₅に依る乾燥

グリーズや水銀の混入を極度に避け且つ器壁の水分を加熱排氣法で完全に除去した後、充分精製された酸素及び酸化窒素を一氣壓の下に第廿三圖に示す様な容積比 1:2 の別のガス溜内に夫々熔封し結晶五酸化磷に依て三十日間乾燥した後、兩者の隔壁を破つて混合すると、酸化窒素側では、直ちに赤褐色が現れて、反



第 23 圖

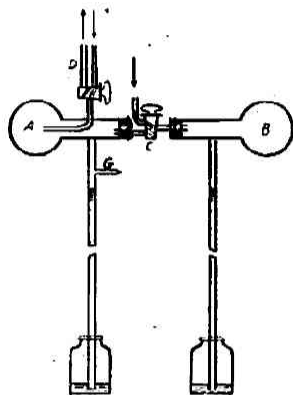
應の進行が明瞭に認められたが、酸素側には何の變化も認められなかつた。この時酸化窒素は五酸化磷と共に放置乾燥中に多少吸収されて、一氣壓以下になつて居るので酸素が始めに酸化窒素側へ餘計に侵入する事は考へられるが酸化窒素がその爲全然酸素側容器へ這入れぬと云ふ事は考へられない。そこで念の爲に特別加熱排氣を行はないう容器で試みると、この時は明かに兩側の容器で同様に呈色反應が認められたから、上の實驗は確かに乾燥ガスを用ひても酸化窒素側の容器では反應が起るが酸素側容器内では酸化窒素が酸素中に混入して居るにも拘らず反應が起らぬと云ふ事を示して居る事になる。

次に酸素と酸化窒素のガス溜めの始めの氣壓を變へて隔壁を破つた場合には、酸化窒素側の氣壓が酸素側より小なる時には、酸化窒素側で反應が起るが酸素の氣壓が小なる時には何れの側でも反應が認められなかつたのである。この反應の起らぬ酸素及び酸化窒素混合體の中に水滴を添加して見たが反應は起らなかつた處を見るとこの無反應狀態はガスの乾燥狀態には直接關係がないと云ふ事が明かになつたのである。

要するに充分加熱排氣を行つた硝子容器に於ては先へ酸化窒素を入れて後から酸素を入れると反應が起るが先へ酸素を入れて後から酸化窒素を入れた場合には反應が起らない、而して後から水分を補給しても反應は起ないと云ふ事になつたのである。

(2) 無水過鹽素酸マグネシウムに依る乾燥

五酸化磷は加熱操作の際多少蒸氣が出て 硝子容器壁全面に吸着される恐れがある上に、五酸化磷自身酸化窒素と結合する爲、條件が少しく不明確になるから、之を避ける爲に乾燥剤として不揮發性で酸化窒素と反應せぬ無水過鹽素酸マグネシウム (Anhydron) を用ひて (A) の實驗を試みた處、その結果は全く (A) と同様であつて、五酸化磷の影響ではない事が確められた。



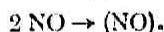
第 24 圖

3) 混合後の氣壓の變化

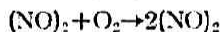
上の實驗では水分グリース、水銀蒸氣等を極度に避ける爲常に完全に熔封して了つた容器内で反應を起させて居るから全氣壓變化の觀測を行ふ事が出来ない。然るに Baker の實驗では水銀壓力計や活栓などを用ひ特別な注意が拂はれて居ないので之を試す爲に上記の實驗を水銀壓力計に連結して觀察して見た。即ち第廿四圖の如き裝置を用ひ二つのガス溜めはガラス活栓で連結し各々直接に棒狀水銀壓力計に連結し兩者混合後の壓力の變化を觀測したのである。ガス溜めは前と同様加熱排氣され結晶性五酸化磷が昇華されて居る。この裝置で乾燥期間中に酸素側の壓力に變化は起らなかつたが、酸化窒素の側では十二日間に 759 mm から 719 mm に減少した。(これは $(P_2O_5 \cdot 2NO)$ の生成に依るものと考へられて居る。)

この時の結果も矢張酸化窒素の側では反應が容易に起るが、酸素側では呈色反應が認められなかつたのである。即ち、五十年目に漸く、Baker の實驗が再現されたわけである。そこで著者は、之等の實驗事實に對して次の様な説明を試みた。

即ち、加熱排氣された硝子壁上に於て



なる反應が起り、この $(NO)_2$ が蒸發して氣相で



なる反應を行ふものであつて、若し容器に先づ酸素を入れた場合には、硝子表面は酸素で覆はれて上述の表面反應が妨害される結果、反應が進行しないのである。従て之に後から水分を加へても酸素の表面吸着状態に變化が起らぬ限り、依然表面反應は起り得ない。

然るに若し硝子表面の加熱排氣が行はれぬ場合には、水蒸氣の吸着層が存在し、之に對しては酸素は吸着し得ないのに反して、酸化窒素の表面反應は起り得るものと假定すると、上の様な反應が進行し得るわけである。従て全體の反應速度は $(NO)_2$ の生成速度と $[O_2]$ の壓力に比例し、その結果 $(NO)_2$ の生成速度と $(NO)_2 + O_2$ の反應速度が同程度ならば全體として三次反應速度式に従ふ可きであると云ふ事になる。

且つ $(NO)_2$ の分解確率は温度の高い程大となるから結局は全體の速度は逆に低下するわけでの反應の速度恒数が負温度係數を示す事と一致するものである。

要するに、酸化窒素と酸素との反應は、從來信じられて來た様に純然たる氣相反應ではなく、少く共反應過程の一部には表面反應が含まれて居るのであつて、この表面反應を $(NO)_2$ の如き中間複合體の形成反應であると假定するとこの反應の特性として問題となつて居る三次

反應速度も負溫度係數も一應は説明が出来ること云ふ事になつたのである。これでこの問題が解決されたわけではないが、上の實驗事實に誤がなければこれが、純然たる氣相反應ではないと云ふ事は認めねばならないと思はれる。茲に氣相三分子反應として理論的に説明出来たと云ふ事と氣相三分子反應であると云ふ事は別問題である事が明瞭に示された事になる。

氣相反應か表面反應か？或は又 Heterogen-homogene Reaktion か？

そして、之を如何にして實驗的に判別するか？これは氣體反應機構の考察に當つて、常に問題となる處であつて、今後に残された處も多いと思はれる。

(昭和 16. 1. 15.)

文 獻

- 1) Hinshelwood-Williamson; "The Reaction between Hydrogen and Oxygen." Oxford (1934).
- 2) Hinshelwood; *Trans. Farad. Soc.*, 28, 184 (1932).
- 3) Gibson-Hinshelwood; *Trans. Farad. Soc.*, 24, 559 (1928).
Thompson-Hinshelwood; *Proc. Roy. Soc.*, 124, 221, (1929).
- 4) Danby-Hinshelwood; *J. Chem. Soc.*, 464 (1940).
- 5) Thompson-Hinshelwood; *Proc. Roy. Soc.*, 122, 610 (1929).
- 6) Alyea-Haber; *Z. physik. Chem.*, B, 10, 193 (1930).
- 7) Goldman; *Z. physik. Chem.*, B, 5, 316 (1929).
- 8) Alyea; *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 1324 (1931).
- 9) Garstang-Hinshelwood; *Proc. Roy. Soc.*, 133, 640 (1930).
- 10) Hinshelwood-Moelwyn-Hughes; *Proc. Roy. Soc.*, 139, 521 (1931).
- 11) Lewis-von Elbe; "Combustion, Flame and Explosions of Gases." Cambridge (1938), p. 68.
- 12) Frost-Alyea; *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3227 (1933).
- 13) Pease; *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5106 (1930).
- 14) Oldenberg-Sommers; *J. Chem. Phys.*, 8, 468 (1940).
- 15) Haber-Oppenheimer; *Z. physik. Chem.*, B, 16, 443 (1932).
- 16) Semenov-Nalbandjan-Dubowizky; *Trans. Farad. Soc.*, 29, 606 (1933).
- 17) Lavrov-Bestchastny; *Acta Physicochim.*, 1, 975 (1935).
- 18) Thompson; *Trans. Farad. Soc.*, 28, 299 (1932).
- 19) Poljakow-Neumark; *Acta Physicochim.*, 9, 163 (1938).
- 20) Poljakow, Stadnin-Elkenbald; *Acta Physicochim.*, 1, 817 (1935).
- 21) Horiba-Goto; *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, 16, 218 (1940).
堀場—後藤, 日化, 61, 1083 (昭和 15).
- 22) Farkas, Haber-Harteck; *Naturwiss.*, 18, 266 (1930).
- 23) Williamson-Pickles; *Trans. Farad. Soc.*, 30, 926 (1934).
- 24) Norrish, *J. Chem. Soc.*, 761 (1927). Dickinson-Baxter; *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 774 (1928).
- 25) Haber-Farkas; *Naturwiss.*, 18, 917 (1930).
Harteck-Kapsch; *Z. Elektrochem.*, 36, 714 (1930).
- 26) Schumacher; *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2584 (1930).
- 27) Norrish-Griffiths; *Proc. Roy. Soc.*, 139, 147 (1933).
- 28) 文獻 1) p. 86.
- 29) Baker; *J. Chem. Soc.*, 65, 611 (1894).
- 30) Bodenstein, *Z. physik. Chem.*, 100, 68 (1922).
Häusche; *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2253 (1926).
後藤: 本誌 5, 23, 152 (昭和 7).
後藤: 本誌 4, (紹介) 51 (昭和 4).
- 31) Kassel; *J. Phys. Chem.*, 34, 1777 (1930).
- 32) Stoddart; *J. Chem. Soc.*, 5, (1939).
- 33) H. Heiple-B. Lewis; *J. Chem. Phys.*, 9, 120 (1941).
- 34) Oldenberg-Sommers; *ibid.*, 114.